

Deshidrogenación oxidativa de propano con N_2O sobre zeolita Cr/FeZSM-5

Oxidative dehydrogenation of propane with N_2O over zeolite Cr/FeZSM-5

M. Natalia Suárez*§, Luis A. Ríos*

*Grupo Procesos Fisicoquímicos Aplicados, Sede de investigación Universitaria,
Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

§ mnsa04@matematicas.udea.edu.co, larios@udea.edu.co

(Recibido: Noviembre 29 de 2011 - Aceptado: Abril 02 de 2013)

Resumen

Se estudió la actividad catalítica de la zeolita FeZSM-5 impregnada con Cr en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, utilizando N_2O como oxidante. Para la impregnación del metal se evaluaron las técnicas de secado por aspersión e impregnación húmeda, determinando así su efecto en la dispersión del metal y en la actividad catalítica. Los catalizadores se caracterizaron por medio de difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y área superficial por adsorción de N_2 . El rendimiento más alto (15.2%) se obtuvo a 400°C incorporando 0.5% de Cr al catalizador por medio de la impregnación húmeda. Es de destacar que los catalizadores presentaron una estabilidad muy alta.

Palabras claves: Deshidrogenación oxidativa, Propano, Propileno, Zeolita Fe-ZSM5.

Abstract

The catalytic activity of FeZSM-5 impregnated with Cr was studied in the propane oxidative dehydrogenation, using N_2O as oxidant. For the metal impregnation, the methods spray-drying and wet-impregnation were evaluated, to determine the effect on metal dispersion and catalytic activity. The catalysts were characterized by x-ray diffraction, thermogravimetric analysis and surface area by N_2 adsorption. The highest yield (15.2%) was obtained at 400°C with the catalyst containing 0.5% Cr through wet impregnation. The catalysts showed a very high stability.

Keywords: Oxydative dehydrogenation, Propane, Propylene, Zeolite Fe-ZSM5.

1. Introducción

Las grandes reservas y el bajo costo del gas natural han aumentado el interés hacia la transformación de sus componentes hidrocarbonados, es decir, metano, etano, propano, butano en compuestos de mayor valor agregado, tales como olefinas. La industria química emplea en gran medida hidrocarburos insaturados como materia prima, entre los cuales se destaca el propileno, el cual es un producto de alto valor comercial y de gran utilidad como materia prima en la producción de polipropileno, poliacrilonitrilo, óxido de propileno, isopropanol, cumeno, acroleína, equipos médicos, plásticos, fibras, etc (Silberova et al., 2001).

A nivel industrial el propileno se obtiene principalmente por deshidrogenación directa (DD), usando catalizadores basados en Cr y Pt (Bhasin et al., 2001) $\text{CrOx-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Sn/Al}_2\text{O}_3$ (Zhang et al., 2006). Desafortunadamente, la DD de alcanos es una reacción altamente endotérmica (por ejemplo, para el propano $\Delta H_{298\text{ K}} = 124,2$ kJ / mol) y para alcanzar conversiones altas se requieren temperaturas cercanas a los 600°C ; además a estas condiciones se favorece el craqueo de los hidrocarburos y como consecuencia se disminuye la selectividad de la reacción (Caicedo-Realpe et al, 2009), lo que resulta en la producción de alcanos livianos y coque haciendo que los procesos requieran de etapas posteriores de reactivación.

Una manera de superar las restricciones termodinámicas es la eliminación de hidrógeno del sistema de reacción mediante la adición de un oxidante adecuado. Se plantea entonces el uso de la reacción de deshidrogenación oxidativa (DeOx) ya que el proceso es exotérmico (para el propano $\Delta H_{298\text{ K}} = -117$ kJ / mol) y se da a temperaturas más bajas en comparación con la deshidrogenación directa, conduciendo a una disminución significativa del craqueo y de formación de coque (Bhasin et al., 2001), se forma H_2O como producto de reacción haciendo que el equilibrio se desplace hacia los productos,

generando una mayor conversión a niveles más bajos de temperatura. El catalizador para la DeOx es más efectivo en cuanto favorezca la reacción 1 sobre la 2 y 3 (Figura 1), los óxidos de metales de transición favorecen esta reacción y los catalizadores con cargas más bajas son más selectivos hacia los productos de deshidrogenación (Cavani et al, 2007).

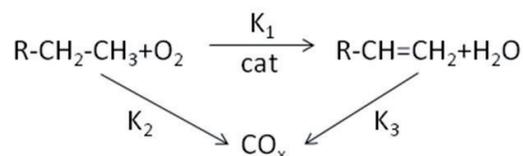
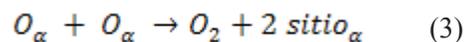
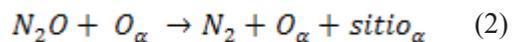
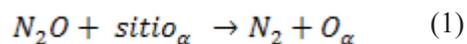


Figura 1. Reacción de deshidrogenación oxidativa

La FeZSM5 tratada con vapor de agua ha atraído la atención en los últimos años debido a su significativa actividad para la descomposición de N_2O (Heyden et al, 2005); se ha encontrado que las propiedades catalíticas son debidas a sitios activos específicos llamados sitios α , los cuales son oxocomplejos de hierro que se encuentran dentro de los microporos de la zeolita mencionada. Cuando la FeZSM5 se pone en contacto con N_2O , el sitio activo α reacciona para dar lugar a la formación de especies de oxígeno altamente activas (Ec.1) las cuales son llamadas α -oxígenos (Duvkov et al., 2002), el oxígeno- α puede reaccionar con N_2O o con otro oxígeno- α para formar oxígeno molecular y subsecuentemente regenerar los sitios activos para la propagación de la descomposición de N_2O como se muestra en las Ecs. 2 y 3.



De acuerdo a lo anterior, se espera que el uso de N_2O como oxidante mejore el desempeño de la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano para la obtención de propileno, el cual

es una materia prima importante en la industria, y al mismo tiempo se logre una disminución en las emisiones de N_2O a la atmósfera (da Cruz et al., 1998).

El método de preparación de secado por aspersión, es una metodología que se ha venido implementando en los últimos años debido a que es reproducible, versátil, simple y fácilmente escalable, en donde se obtienen partículas de metal altamente dispersas, de tamaño uniforme en comparación con las técnicas convencionales de impregnación (Santiago et al., 2011).

En este trabajo se estudió la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, usando N_2O como oxidante con el catalizador FeZSM-5 impregnado con Cr, comparando las metodologías de impregnación de secado por aspersión (SA) e impregnación vía húmeda (IH).

2. Metodología

2.1 Preparación de los catalizadores

La zeolita que se utilizó como soporte (FeZSM5) se obtuvo por síntesis hidrotérmica según métodos reportados en la literatura (Pérez-Ramírez & Gallardo-Llamas, 2005) como se describe a continuación: se preparó una solución con la fuente de silicio (Tetraetil ortosilicato, TEOS, Merck, 99%), el agente estructurante (hidróxido de tetrapropil amonio, TPAOH, Sigma-Aldrich, 40% en agua) y NaOH, la mezcla anterior se añadió gota a gota a una solución que contenía de nitrato de Aluminio (III) ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck, 99%) y nitrato de hierro (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck, 99,5%), las relaciones molares entre los componentes fueron $H_2O/Si = 45$; $TPAOH / Si = 0,1$; $NaOH / Si = 0,2$; $Si / Al = 27$; y $Fe / Si = 152$. La mezcla anterior fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con interior de teflón y se mantuvo en una estufa en aire estático a $175^\circ C$ durante 5 días, el material cristalino resultante se filtró y se lavó con abundante agua desionizada hasta alcanzar pH neutro. Para eliminar el agente estructurante se calcinó el material en aire a $550^\circ C$ a una velocidad de calentamiento de $3^\circ C$ /

min durante 5 horas obteniéndose la zeolita en la forma Na-FeZSM-5. Para obtener la zeolita en forma amónica (NH_4 FeZSM-5) se realizaron 3 intercambios sucesivos utilizando una solución 0.1M de nitrato de amonio (NH_4NO_3 , Merck, 99%), la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente bajo agitación a 350 rpm durante 8 horas usando 100 mL de solución por cada gramo de zeolita, cada vez se filtró, lavó y secó. La última calcinación se realizó a $650^\circ C$ durante 5h obteniéndose la zeolita en forma ácida (HFeZSM-5).

Con el propósito de evaluar la influencia de la metodología de adición del metal (Cr) al soporte, se compararon dos metodologías de impregnación, secado por aspersión (SA) y por impregnación húmeda (IH), empleando los siguientes porcentajes de Cr (p/p): 5%, 0.5% y 0.05%, en los dos casos se usó como precursor nitrato de cromo ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck).

Para cada contenido de Cr se preparó una mezcla que contenía el precursor del metal y el soporte (FeZSM5), una parte se llevó al equipo Mini Spray Dryer B-290 marca Buchi, a las siguientes condiciones: temperatura inicial $220^\circ C$, temperatura final $110^\circ C$, aspiración 80%, alimentación del líquido 15%, flujo aire comprimido 414 L/h, la mezcla restante se mantuvo en agitación magnética a 400 rpm a $60^\circ C$ hasta la evaporación completa del agua. Los materiales obtenidos por las dos metodologías de impregnación se calcinaron a $650^\circ C$ durante 3 horas, a una velocidad de $10^\circ C$ /min.

El sólido final se empastilló con ayuda de una prensa hidráulica, aplicando una presión de 2000 psi. Las pastillas obtenidas se molieron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula entre 500-850 μm . Este procedimiento se realizó para evitar problemas de flujo en el reactor, por oclusión con partículas de tamaño demasiado pequeño.

2.2 Activación de los catalizadores

Previo a la reacción se realizó una etapa de activación del catalizador incrementando la

temperatura del horno hasta 550°C (3°C/min) y se pasa un flujo de 30 mL de He saturado con vapor de agua durante 4 horas (Pérez-Ramírez et al., 2003). Para humedecer la corriente hay una línea que pasa por un saturador que contiene H₂O a 60°C. Los flujos se controlaron con controladores de flujo másico (BROOKS 5850E).

2.3 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (Rigaku Miniflex, fuente de radiación de Cu $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 2 °/min, un voltaje de 40 kV, una corriente de 30 mA y un monocromador curvado de Cu), análisis termogravimétrico (TGA: LINSEIS STA platinum series) y la determinación de área superficial por adsorción de N₂ (método BET, Micromeritics Gemini V Surface Area & Pore Size Analyzer).

2.4 Reacción de deshidrogenación oxidativa de propano

La actividad catalítica se evaluó con la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano usando N₂O como oxidante. La alimentación consistió en

una mezcla (2:1) N₂O : C₃H₈ con balance en He (flujo total de 220 mL/min). El reactor tubular se construyó de acero inoxidable con un diámetro de ¼", el catalizador se dispuso en la forma de lecho fijo, utilizando una cantidad de 0.2 g. Se operó a presión atmosférica, en un rango de temperaturas de 400 a 600°C.

2.5 Evaluación de estabilidad

A pesar de que los catalizadores presentaron una alta actividad, éstos fueron sometidos a oxidación en aire a las condiciones a las cuales se realizaría una reactivación cuando se presenta formación de coque en la superficie. La oxidación consistió en pasar un flujo de aire (30 mL/min) durante 1.5 horas a 600°C, finalmente se hace pasar Helio mientras se alcanza de nuevo la temperatura de reacción.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados catalíticos obtenidos luego de haber transcurrido una hora en reacción utilizando la zeolita Fe-ZSM5 impregnada con diferentes contenidos de Cr, y preparada por

Tabla 1. Resultados para la deshidrogenación oxidativa de propano

% de Cr	Impregnación del metal	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad propileno (%)
5	IH	400	70	10
	IH	500	60	18
	IH	600	50	20
0.5	IH	400	95	16
	IH	500	93	4
	IH	600	96	5
0.05	IH	400	65	8
	IH	500	50	10
	IH	600	40	9
5	SA	400	80	9
	SA	500	82	6
	SA	600	84	4
0.5	SA	400	65	10
	SA	500	35	6
	SA	600	25	12
0.05	SA	400	80	15
	SA	500	45	10
	SA	600	70	10

los métodos IH (impregnación vía húmeda) y SA (secado por aspersion) operando a temperaturas en el rango 400-600°C. Todos los catalizadores presentaron una alta estabilidad y en ninguno de los casos se evidenció formación de coque luego de la reacción. La mejor actividad catalítica se obtuvo con el catalizador obtenido por el método de impregnación vía húmeda, con un contenido 0.5% Cr y operándolo a la temperatura de 400 °C.

En las Figuras 2 y 3 se presentan los difractogramas de materiales impregnados por las dos metodologías mencionadas. Se puede evidenciar la presencia de la estructura tipo MFI (correspondiente a la zeolita ZSM5) y que los dos métodos de impregnación no afectan la estructura cristalina de la misma, como es de esperarse. La determinación de los tamaños de cristal asociados con los metales impregnados no fue posible debido a que la cantidad adicionada de metal es muy baja para ésta técnica.

Como se puede ver en la Tabla 2, luego de realizar las impregnaciones no se aprecia un cambio significativo en el área superficial de los catalizadores. Las variaciones se encuentran dentro del rango de error del equipo en el que se realizaron las mediciones.

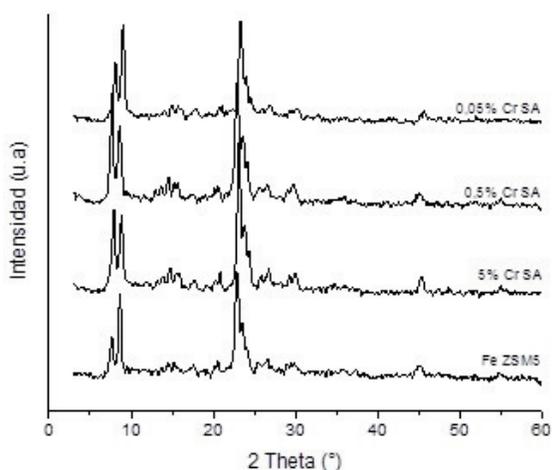


Figura 2. Difracción de rayos x para los catalizadores FeZSM-5 impregnados con Cr por secado por aspersion

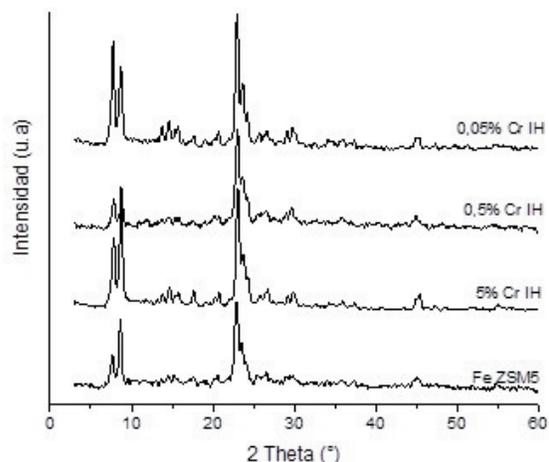


Figura 3. Difracción de rayos x para los catalizadores FeZSM-5 impregnados con Cr por impregnación húmeda

Tabla 2. Área BET de los catalizadores impregnados con Cr

Zeolita	Área BET (m ² /g)	
FeZSM-5	326	
Secado por aspersion	5% Cr	298
	0.5 % Cr	269
	0.05% Cr	266
Impregnación húmeda	5% Cr	292
	0.5 % Cr	294
	0.05% Cr	308

Los resultados de desorción de amoniaco a temperatura programada (figura 4) muestran tres zonas de acidez: débil (entre 250°C-330°C), media (entre 330°C-600°C) y una de acidez fuerte por encima de 600 °C. Las zonas acidez débil y media están presentes en el soporte (FeZSM-5) y en los dos catalizadores con Cr. La zona de acidez fuerte no esta presente en el catalizador en el cual el Cr se impregno por secado por aspersion. Esto indica que la técnica de impregnación modifica considerablemente la acidez del catalizador y por lo tanto se espera que también se modifique su actividad, lo cual fue evidenciado en los resultados catalíticos que se muestran en la tabla 1.

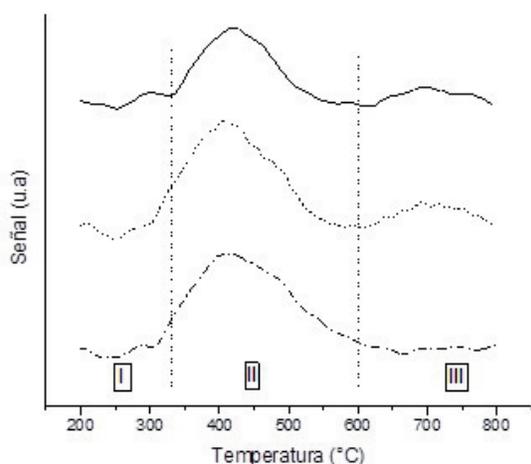


Figura 4. Comparación de catalizadores por análisis TPD- NH_3 , (—) FeZSM-5; (----) FeZSM-5 0,5 % Cr IH; (- - -) FeZSM-5 0,5 % Cr SA

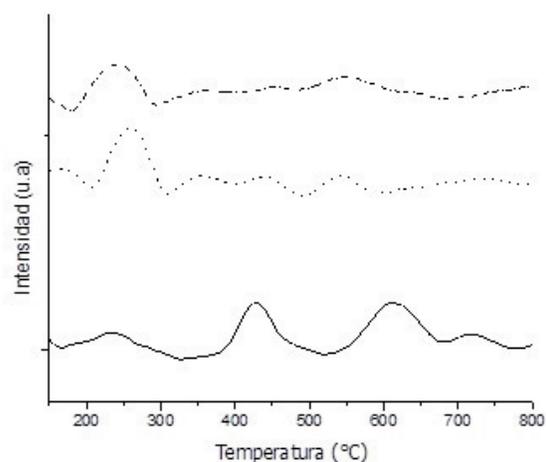


Figura 5. Comparación de catalizadores por análisis TPR (- - -) FeZSM-5 0,5 % Cr IH; (.....) FeZSM-5 0,5 % Cr SA (—) FeZSM-5.

De acuerdo con los resultados de TPR (figura 5) se puede observar que el Cr se encuentra en el mismo estado de oxidación en los dos catalizadores y que por medio de la metodología de impregnación húmeda es más fácil de reducir debido a que éste material presenta un tamaño de cristal más pequeño, lo cual se evidencia por el desplazamiento a menores temperaturas del pico de reducción del Cr.

Luego de la reacción se evaluó el comportamiento del catalizador que presentó mejor desempeño, realizando reactivación a 600°C en aire durante

1 hora y posterior reacción a 400 °C, éste procedimiento se realizó dos veces sobre el mismo catalizador. Los resultados de conversión y selectividad se presentan en la figura 6, donde se evidencia una pérdida de actividad, que se puede asociar con el tratamiento de oxidación realizado ya que a las condiciones seleccionadas, el material pierde actividad debido a desaluminización y posiblemente a sinterización como se puede ver en los resultados de área superficial de la tabla 3.

Se realizó análisis termogravimétrico a todos los catalizadores luego de reacción, en general las

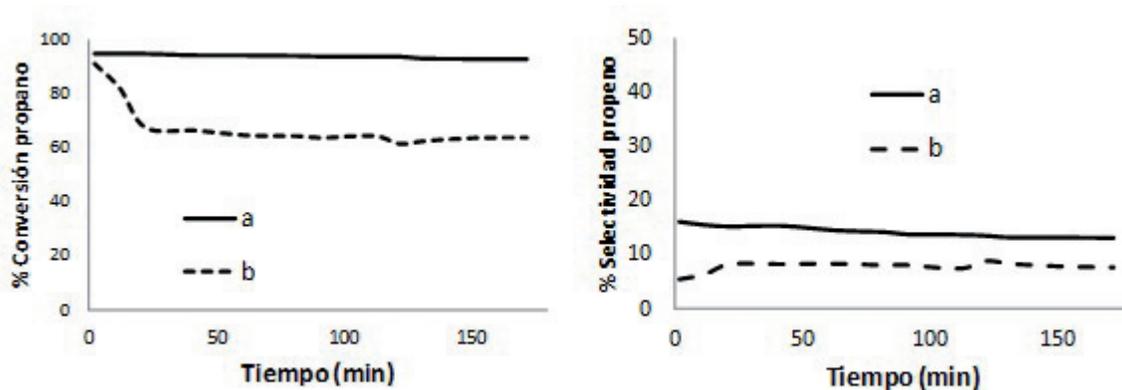


Figura 6. Reacción a 400°C a) antes de oxidación y b) después de oxidación del catalizador Fe-ZSM5, 0.5% Cr obtenido por impregnación vía húmeda.

pérdidas de masa fueron de alrededor de 2% y ocurren por encima de los 400°C lo cual indica que no corresponde a la formación de depósitos carbonaceos.

Tabla 3. Área superficial después de reactivación del catalizador 0.5% Cr IH

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
0,5 % Cr Fe ZSM-5 IH	262	0.14
1° Reactivación	237	0.06
2° Reactivación	226	0.06

4. Conclusiones

En general los catalizadores obtenidos en este trabajo presentan una alta estabilidad a la desactivación, en las reacciones a los mayores tiempos evaluados (5 h) no se evidenció presencia de coque en la superficie luego de reacción.

Con respecto a la conversión, se obtienen mejores resultados por la metodología de impregnación vía húmeda. Los resultados indican que la técnica de secado por aspersión deposita la mayor parte del metal (Cr) en la superficie externa del catalizador, mientras que con impregnación húmeda esta deposición es más homogénea dentro de los poros de la zeolita.

5. Referencias bibliográficas

Bhasin, M. M., McCain, J. H., Vora, B. V., Imai, T. & Pujadó, P. R. (2001) Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General*, 221 (1-2), 397-419.

Caicedo-Realpe, R., Rios L. A., Cardona E. M. & Restrepo G. M. (2009) Discrepancias en los Cálculos Termodinámicos Relacionados con la Deshidrogenación de Parafinas. *Información Tecnológica*, 20 (5), 31-38.

da Cruz, R. S., Mascarenhas A. J. S. & Andrade H.M.C. (1998) Co-ZSM-5 catalysts

for N₂O decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18 (3- 4) 223 - 231.

Dubkov, K.A., Ovanesyan, N.S., Shteinman A.A., Starokon, E.V., & Panov G.I. (2002) Evolution of Iron States and Formation of α-Sites upon Activation of FeZSM-5 Zeolites. *Journal of Catalysis*, 207 (2), 341–352.

Cavani F., Ballarini N., & Cericola A. (2007) Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127, 113–131

Heyden A., Bell A. T., & Keil F. J. (2005) Kinetic modeling of nitrous oxide decomposition on Fe-ZSM-5 based on parameters obtained from first-principles calculations. *Journal of Catalysis*, 233, 26–35.

Panov, G. I., Sheveleva, G. A., Kharitonov, A. S., Romannikov, V. N. & Vostrikova, L. A. (1992) Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide over Fe-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 82 (1), 31-36.

Pérez-Ramírez, J. & Gallardo-Llamas, A. (2005) Impact of the preparation method and iron impurities in Fe-ZSM-5 zeolites for propylene production via oxidative dehydrogenation of propane with N₂O. *Applied Catalysis A: General*, 279 (1-2), 117-123.

Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Groen, J. C., Doménech, A., Mul, G. & Moulijn, J. A. (2003) Steam-activated FeMFI zeolites. Evolution of iron species and activity in direct N₂O decomposition. *Journal of Catalysis*, 214 (1), 33-45.

Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Mul, G., Xu, X. & Moulijn, J. A. (2002) Ex-framework FeZSM-5 for control of N₂O in tail-gases. *Catalysis Today*, 76 (1), 55-74.

Rakic, V., Rac V., Dondur V. & Auroux A. (2005) Competitive adsorption of N₂O and CO on CuZSM-5, FeZSM-5, CoZSM-5 and bimetallic forms of ZSM-5 zeolite. *Catalysis Today*, 110 (3 - 4), 272 - 280.

Santiago, M., Restuccia, A., Gramm, F., & Pérez-Ramírez, J. (2011) Spray deposition method for the synthesis of supported catalysts with superior metal dispersion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 146 (1-3), 76-81.

Silberova, B., Fathi M., & Holmen A. (2004) Oxidative dehydrogenation of ethane and propane

at short contact time. *Applied Catalysis A: General*, 276 (1-2), 17-28.

Zhang, Y., Zhou, Y., Qiu, A., Wang, Y., Xu, Y. & Wu, P. (2006) Propane dehydrogenation on PtSn/ZSM-5 catalyst: Effect of tin as a promoter. *Catalysis Communications*, 7 (11), 860-866.